This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

 $\mathbf{\alpha}$

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 Nº de publication :

2 772 291

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

21 Nº d'enregistrement national :

97 16041

(51) Int Cl6: B 08 B 3/10, H 01 L 21/306

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 12.12.97.

30) Priorité :

(71) Demandeur(s): SGS THOMSON MICROELECTRO-NICS SA Societe anonyme — FR.

Date de mise à la disposition du public de la demande : 18.06.99 Bulletin 99/24.

66 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s): DERIE MICHEL et SEVERAC DIDIER.

73 Titulaire(s):

Mandataire(s): CABINET DE BEAUMONT.

PROCEDE DE NETTOYAGE D'UN POLYMERE CONTENANT DE L'ALUMINIUM SUR UNE PLAQUETTE DE SILICIUM.

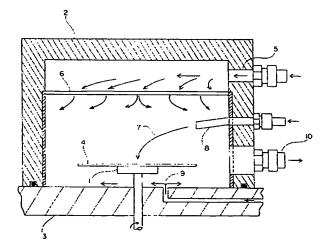
L'invention concerne un procédé de nettoyage d'une plaquette de semiconducteur recouverte d'oxyde de silicium, surmontée d'une couche d'aluminium dans laquelle des motifs sont formés par gravure sous plasma de l'aluminium, cette gravure provoquant la formation d'un polymère comprenant notamment de l'aluminium et du carbone sur les parois sensiblement verticales desdits motifs, consistant à faire tourner la plaquette dans son plan autour de son axe, dans une enceinte sous une atmosphère contrôlée, à température ambiante, comprenant les étapes suivantes:

faire toumer la plaquette à une vitesse comprise entre 500 et 2000 tours par minute dans une enceinte remplie

ďazote;

arroser la plaquette d'eau, sensiblement au centre de la plaquette ; introduire de l'acide fluorhydrique pendant une durée de nettoyage déterminée, en maintenant l'arrosage;

rincer la plaquette en continuant l'arrosage pour éliminer toute trace d'acide fluorhydrique de la plaquette, à l'issue de la durée de nettoyage.





PROCÉDÉ DE NETTOYAGE D'UN POLYMÈRE CONTENANT DE L'ALUMINIUM SUR UNE PLAQUETTE DE SILICIUM

La présente invention concerne le nettoyage d'une plaquette de semiconducteur et plus précisément le nettoyage d'une plaquette de semiconducteur présentant après une gravure sous plasma des traces d'un polymère résiduel contenant notamment de l'aluminium.

La fabrication de circuits intégrés à partir de plaquettes de silicium nécessite de nombreuses étapes de gravure et d'implantation de divers matériaux selon certains motifs prédéterminés. Une étape particulière consiste à créer sur une surface d'oxyde de silicium des motifs composés d'aluminium. L'oxyde de silicium est classiquement dopé au bore et au phosphore (BPSG). Lors de cette étape, une couche uniforme d'aluminium est déposée sur toute la surface de l'oxyde de silicium puis cette couche d'aluminium est recouverte d'une couche uniforme de résine photosensible dans laquelle sont formés, par un procédé classique de photolithogravure, les motifs que l'on veut reproduire sur l'aluminium.

La plaquette est ensuite soumise à une gravure sous plasma qui va attaquer l'aluminium de manière anisotrope dans une direction sensiblement perpendiculaire à la surface de la plaquette et former les motifs désirés dans l'aluminium. Cette opé-

5

10

15

ration de gravure sous plasma consiste à creuser des trous verticaux de sections variées dans l'aluminium. A la fin de la gravure, on constate qu'une mince pellicule composée notamment d'un polymère comprenant de l'aluminium, du bore, du chlore, et du carbone s'est déposée sur les parois sensiblement verticales du trou.

Cette pellicule conductrice est une source de défauts et on cherche à l'éliminer.

Un procédé classique pour retirer la pellicule de polymère consiste à nettoyer la surface de la plaquette de silicium avec un solvant particulier, disponible sous l'appellation EKC.265. Cette solution présente plusieurs inconvénients. Une opération de nettoyage utilisant ce solvant est relativement longue, ce qui représente un coût notable. Le solvant utilisé est hautement inflammable, et sa manipulation est délicate et coûteuse. De plus le solvant utilisé est susceptible de nuire à l'environnement. Il doit être recyclé avec de grandes précautions, ce qui est long et coûteux. On cherche donc à éviter l'utilisation de ce solvant.

Un autre procédé de nettoyage consiste à soumettre la plaquette à une atmosphère corrosive composée d'acide fluorhy-drique gazeux et de vapeur d'eau pendant un temps déterminé puis à rincer la plaquette avec de l'eau. Un inconvénient de ce procédé est que l'atmosphère corrosive utilisée pour supprimer le polymère attaque fortement la couche d'oxyde de silicium située sous l'aluminium. Il en résulte une augmentation de la hauteur entre la surface supérieure de la couche d'aluminium et la surface supérieure de la couche d'oxyde et éventuellement un percement de la couche d'oxyde. Même en l'absence d'un tel percement, l'augmentation de hauteur susmentionnée correspond à une augmentation de hauteur de marche pour les couches suivantes à former ce qui peut créer des difficultés lors d'étapes suivantes de fabrication, par exemple lors de la planarisation d'une couche diélectrique déposée ultérieurement.

10

15

20

25

Un objet de la présente invention est de prévoir un procédé permettant de manière économique, rapide et fiable de supprimer la pellicule résiduelle de polymère.

Un autre objet de la présente invention est de prévoir un procédé de nettoyage du polymère résiduel qui n'utilise pas de solvants.

Pour atteindre ces objets, ainsi que d'autres, la présente invention prévoit un procédé de nettoyage d'une plaquette de semiconducteur recouverte d'oxyde de silicium, surmontée d'une couche d'aluminium dans laquelle des motifs sont formés par gravure sous plasma de l'aluminium, cette gravure provoquant la formation d'un polymère comprenant notamment de l'aluminium et du carbone sur les parois sensiblement verticales desdits motifs, consistant à faire tourner la plaquette dans son plan autour de son axe, dans une enceinte sous une atmosphère contrôlée, à température ambiante, comprenant les étapes suivantes :

faire tourner la plaquette à une vitesse comprise entre 500 et 2000 tours par minute dans une enceinte remplie d'azote ;

arroser la plaquette d'eau, sensiblement au centre de la plaquette ;

introduire de l'acide fluorhydrique pendant une durée de nettoyage déterminée, en maintenant l'arrosage ; et

rincer la plaquette en continuant l'arrosage pour éliminer toute trace d'acide fluorhydrique de la plaquette, à l'issue de la durée de nettoyage.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, l'acide fluorhydrique est introduit dans l'enceinte sous une pression proche de la pression atmosphérique à un débit sensiblement égal à 20 cm³ par minute.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, la durée de nettoyage est comprise entre 10 et 100 secondes

Selon un mode de réalisation de la présente invention, l'eau est une eau désionisée et le débit d'eau est de $430~{\rm cm}^3$ par minute.

5

10

15

20

25

Selon un mode de réalisation de la présente invention, la température de l'enceinte est sensiblement de 30°C.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, l'oxyde de silicium est dopé au bore et au phosphore et forme un borophosphosilicate.

Ces objets, caractéristiques et avantages, ainsi que d'autres de la présente invention seront exposés en détail dans la description suivante d'un mode de réalisation particulier faite à titre non limitatif en relation avec la figure 1, qui représente un exemple de dispositif permettant de mettre en oeuvre la présente invention.

La figure 1 représente une vue très schématique d'une tournette 1 disposée dans une enceinte 2-3. La plaquette de semi-conducteur 4 que l'on veut nettoyer est posée, sensiblement centrée, sur le plateau de la tournette 1 et maintenue sur ce plateau, par exemple par aspiration.

De l'acide fluorhydrique gazeux dilué dans de l'azote est introduit dans l'enceinte 2-3 par un orifice d'arrivée 5, puis il traverse une paroi poreuse 6 et arrive sur la plaquette de semiconducteur 4.

Un jet d'eau pure 7 arrive dans l'enceinte 2-3 sur la plaquette de semiconducteur 4 par une buse 8. La forme de la buse 8 et le débit du jet d'eau 7 sont calculés de telle manière que le jet d'eau 7 touche sensiblement le centre de la plaquette 4.

Un flux d'azote gazeux entre dans l'enceinte 2-3 depuis un orifice 9 situé sous la plaquette 4. La fonction du flux d'azote est principalement d'empêcher l'acide fluorhydrique diffusant depuis la paroi 6 de passer sous la plaquette 4 et d'attaquer la face inférieure de la plaquette 4, mais il sert également avant le début du nettoyage à chasser de l'enceinte d'éventuels gaz résiduels et, après le nettoyage, à sécher la plaquette.

Une buse d'évacuation 10 permet de renouveler l'atmosphère de l'enceinte 2 et de réguler la pression dans l'enceinte à environ les deux tiers de la pression atmosphérique.

5

10

15

20

25

La plaquette 4 est recouverte d'un isolant fluable, tel que de l'oxyde de silicium dopé au bore et au phosphore (borophosphosilicate ou BPSG), surmonté notamment de motifs dont chacun est composé d'aluminium. Ces motifs ont été obtenus par gravure sous plasma et au moins un polymère résiduel composé notamment de bore, de chlore, d'aluminium et de carbone recouvre les parois sensiblement verticales de ces motifs. La plaquette 4 est posée, sensiblement centrée, sur la tournette, face gravée tournée vers le haut. Une fois la plaquette 4 maintenue sur la tournette 1, la tournette 1 est mise en rotation à une vitesse comprise entre 500 et 2000 tours par minute tandis que l'enceinte est remplie d'azote afin d'éliminer tout gaz atmosphérique indésirable. Une fois la vitesse de la tournette 1 établie et l'enceinte emplie d'azote, un flux d'azote étant établi entre l'orifice 9 et la buse d'évacuation 10, un jet d'eau 7 est envoyé sensiblement au centre de la plaquette 4. Le débit du jet d'eau 7, ainsi que la forme de la buse 8 permettant d'introduire le jet d'eau 7 dans l'enceinte 2-3 sont réglés non seulement pour que le jet d'eau 7 touche la plaquette 4 en son centre mais aussi pour que la plaquette 4 soit recouverte sensiblement uniformément d'une mince pellicule d'eau. A titre d'exemple, ce débit d'eau peut correspondre au débit d'eau utilisé de manière classique pour le rinçage d'une plaquette de semiconducteur après une étape de gravure par des gaz corrosifs.

Une fois que la plaquette 4 est recouverte de manière sensiblement uniforme d'une pellicule d'eau, de l'acide fluorhy-drique gazeux HF est introduit dans l'enceinte 2-3 par la buse 5, par exemple à un débit sensiblement égal à 20 cm³ par minute pendant un temps compris entre 10 et 100 secondes.

L'acide fluorhydrique gazeux est introduit dans l'enceinte 2-3 sous une pression permettant un contrôle du débit du gaz, légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

Après avoir arrêté l'introduction d'acide fluorhydrique gazeux, on rince la plaquette en la laissant tourner sous le jet

10

15

20

d'eau pendant un temps suffisant pour que toute trace d'acide fluorhydrique soit éliminée de la surface de la plaquette.

A l'issue du rinçage, on coupe l'arrivée d'eau et on laisse la plaquette tourner un temps suffisant pour qu'elle sèche. On augmente la vitesse de rotation pour sécher par centrifugation.

L'ensemble des opérations peut avoir lieu à température ambiante, soit approximativement 30°C.

Des mesures ont établi que selon la présente invention, l'oxyde de silicium n'est attaqué que sur une épaisseur d'environ 4 nanomètres, contre 40 nanomètres environ avec le procédé antérieur utilisant de l'eau sous forme gazeuse. Une telle réduction de l'érosion subie par l'oxyde de silicium diminue sensiblement les chances de percement de la couche de l'oxyde, et augmente ainsi la fiabilité du processus de nettoyage.

On observe sur les lots de plaquettes nettoyés selon la présente invention une disparition totale du polymère résiduel.

La présente invention permet donc d'effectuer en une seule étape un nettoyage des polymères résiduels comprenant de l'aluminium apparaissant lors de la gravure sous plasma d'une couche d'aluminium recouvrant une couche d'oxyde de silicium dopé au bore et au phosphore, tout en diminuant sensiblement les risques de percement de la couche d'oxyde.

Bien que les raisons pour lesquelles la présente invention entraîne une telle amélioration de résultats par rapport à l'art antérieur ne puissent être démontrées avec certitude, les inventeurs pensent que les hypothèses suivantes peuvent être retenues.

La réaction chimique entre l'acide fluorhydrique et 30 l'oxyde de silicium est une réaction en deux étapes :

$$SiO_2 + 6HF \longleftrightarrow (H2O) \longrightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$$
 $H_2SiF_6 \longleftrightarrow SiF_4 + 2HF$

La première étape à besoin d'une certaine quantité d'eau pour être amorcée. Par contre, la présence d'eau en excès sous forme liquide permet de déplacer fortement l'équilibre chi-

10

15

20

mique vers la gauche. De plus, la dilution du HF dans le film d'eau liquide diminue la concentration du HF dans la première étape ce qui ralentit également la réaction vis à vis de la résine tout en permettant une attaque suffisante des polymères résiduels.

Ce ralentissement de la réaction dû à une saturation en eau peut expliquer que lorsque selon la présente invention on recouvre la plaquette d'eau, l'attaque de la couche de borophosphosilicate par l'acide fluorhydrique est plus lente que lorsque l'eau n'est présente que sous forme gazeuse.

Enfin, la présence d'eau liquide ne semble pas diminuer l'attaque par l'acide fluorhydrique de la pellicule de polymère résiduel composé de bore, de chlore, d'aluminium et de carbone et lors du nettoyage d'une plaquette selon la présente invention, le polymère résiduel disparaît complètement.

La présente invention a été décrite en relation avec un dispositif permettant de traiter une plaquette de silicium, mais l'homme de l'art appliquera aisément les descriptions ci-dessus à un dispositif permettant de traiter plusieurs plaquettes en même temps.

5

10

15

REVENDICATIONS

1. Procédé de nettoyage d'une plaquette de semiconducteur recouverte d'oxyde de silicium, surmontée d'une couche d'aluminium dans laquelle des motifs sont formés par gravure sous plasma de l'aluminium, cette gravure provoquant la formation d'un polymère comprenant notamment de l'aluminium et du carbone sur les parois sensiblement verticales desdits motifs, consistant à faire tourner la plaquette dans son plan autour de son axe, dans une enceinte sous une atmosphère contrôlée, à température ambiante, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

faire tourner la plaquette à une vitesse comprise entre 500 et 2000 tours par minute dans une enceinte remplie d'azote ;

arroser la plaquette d'eau, sensiblement au centre de la plaquette ;

introduire de l'acide fluorhydrique pendant une durée de nettoyage déterminée, en maintenant l'arrosage ; et

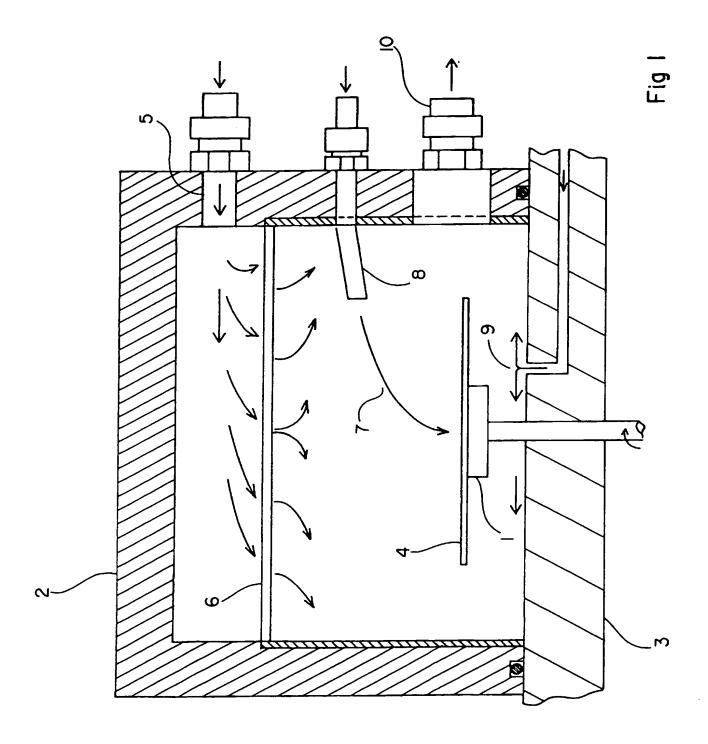
rincer la plaquette en continuant l'arrosage pour éliminer toute trace d'acide fluorhydrique de la plaquette, à l'issue de la durée de nettoyage.

- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide fluorhydrique est introduit dans l'enceinte sous une pression proche de la pression atmosphérique à un débit sensiblement égal à 20 cm³ par minute.
- 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la durée de nettoyage est comprise entre 10 et 100 secondes
- 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'eau est une eau désionisée et que le débit d'eau est de 430 cm³ par minute.
- 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de l'enceinte est sensiblement de 30°C.
- 30 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde de silicium est dopé au bore et au phosphore et forme un borophosphosilicate.

10

15

20



REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

N° d'enregistrement national

de la PROPRIETE INDUSTRIELLE

établi sur la base des demières revendications déposées avant le commencement de la recherche FA 552164 FR 9716041

	JMENTS CONSIDERES COMME PE Citation du document avec indication, en cas de b		concemées de la demande examinée	
Catégorie	des parties pertinentes		examino	
A	US 5 487 398 A (OHMI ET AL) 3 1996 * abrégé * * colonne 6, ligne 27 - ligne * colonne 13, ligne 21 - colo 67; figures *	64 *	1,3,4	·
A	EP 0 753 884 A (TOKYO ELECTRO janvier 1997 * abrégé * * colonne 4, ligne 16 - ligne * colonne 5, ligne 40 - colon 46 * * colonne 10, ligne 1 - colon 39; figures *	31 * ne 6, ligne	1,4	
A	US 5 303 671 A (KONDO ET AL) * abrégé * * colonne 5, ligne 8 - colonn 29; figures *		1,3	DOMAINES TECUNIONES
A	US 5 571 367 A (NAKAJIMA ET A 1996 * abrégé * * colonne 1, ligne 14 - ligne * colonne 3, ligne 50 - colon 36; figures *	60 *	1,3	H01L B08B
A	US 5 678 116 A (SUGIMOTO ET A 1997 * abrégé * * colonne 5, ligne 15 - colon 16; figures *		1,4	
	Date d'acrèv	rement de la recherche	<u></u> _	Examinateur
	26	août 1998	Van	der Zee, W
X : parti Y : parti autro A : perti	ATEGORIE DES DOCUMENTS CITES iculièrement pertinent à lui seul iculièrement pertinent en combinaison avecun e educument de la même catégorie inerit à l'encontre d'au moins une revendication intere-plan technologique général	de dépôt ou qu'à D : cité dans la dema L : cité pour d'autres	vet bénéficiant d t et qui n'a été pu une date postérion inde raisons	une date antérieure ibliéqu'à cette date